

PAT-NO: JP403105739A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03105739 A

TITLE: FORMATION OF PROTECTIVE FILM OF
OPTICAL DISK AND OPTICAL
DISK HAVING PROTECTIVE FILM FORMED BY
THE METHOD

PUBN-DATE: May 2, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

DOI, ICHIRO

MIYAZAKI, SADAJI

NAKAO, MASABUMI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

ASAHI CHEM IND CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP01242029

APPL-DATE: September 20, 1989

INT-CL (IPC): G11B007/26, G11B007/24

US-CL-CURRENT: 369/275.5

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve environmental resistance and to prevent the generation of peeling and cracking by moving substrates in parallel with a target surface and introducing one reaction gas from the advancing direction of the substrates and the other reaction gas from the ejection direction of the substrates.

CONSTITUTION: The optical disks 3 fixed to a substrate

13
5.02

holder 2 facing the target 1 move in an arrow direction in parallel with the surface of the target

1. Gaseous oxygen is introduced from an oxygen introducing port 4 in the advance direction and gaseous nitrogen from a nitrogen introducing port 5 in the ejection direction, respectively into the system. The effective oxygen partial pressure is higher than the nitrogen partial pressure on the advance side of the optical disk substrates 3 at this time and, therefore, the compsn. of the thin film of silicon oxynitride formed therein contains the oxygen at the higher ratio. On the other hand, the this tendency is reverse from the advance side on the ejection side of the optical disk substrates 3 and the compsn. of the thin film of the silicon oxynitride formed contains the nitrogen at the higher ratio. Thus, the generation of the defects, such as peeling and cracking is obviated even in high-temp. and high-humidity environment and the optical disk having the excellent environmental resistance is obtd.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-105739

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)5月2日

G 11 B 7/26
7/24

B 8120-5D
8120-5D

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑭ 発明の名称 光ディスク保護膜の形成方法及びその方法により形成された保護膜をもつ光ディスク

⑯ 特 願 平1-242029

⑰ 出 願 平1(1989)9月20日

⑱ 発 明 者 土 井 一 郎 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
⑲ 発 明 者 宮 崎 貞 二 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
⑳ 発 明 者 中 尾 正 文 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
㉑ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
㉒ 代 理 人 弁理士 阿 形 明 外2名

明 細 書

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

1. 発明の名称 光ディスク保護膜の形成方法及びその方法により形成された保護膜をもつ光ディスク

本発明は光ディスク保護膜の形成方法の改良及びそれにより形成された保護膜を有する光ディスクに関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、耐環境性に優れ、高温、高湿の過酷な環境下でも剥離やクラックなどが発生することのない、信頼性の高い光ディスクを提供するための光ディスク保護膜の形成方法、及びそれにより形成された保護膜を有する光ディスクに関するものである。

従来の技術

近年、光ディスクは、高度情報社会における記録媒体の中心的役割の担い手として注目され、積極的に研究が進められている。この光ディスクには、コンパクトディスクに代表される再生専用型、情報の記録、再生が可能な追記型、及び情報の記録、消去、再生が可能な書き換え型があり、それぞれ特徴ある記録材料が使用されている。

ところで、各種光ディスクに使用される記録材

2. 特許請求の範囲

1 光ディスク基板を、反応帯域を通過させながら、2種類の反応ガスの存在下でのスパッタリングを行い、その上に保護膜を形成させる方法において、該基板をターゲット面と平行に移動させるとともに、一方の反応ガスを該基板の進入方向より、また他方の反応ガスを該基板の搬出方向より導入することを特徴とする光ディスク保護膜の形成方法。

2 ターゲットとしてケイ素を用い、光ディスク基板の進入方向から酸素ガスを、搬出方向から窒素ガスをそれぞれ導入する請求項1記載の方法。

3 請求項2記載の方法により形成された保護膜をプラスチック基板と記録層との間に有する光ディスク。

料、特に前記の追記型、書き換え型光ディスクに使用される記録材料は一般に化学的に不安定であるため、保護膜とともに用いられることが多い。この保護膜の機能は主に環境中の水分や酸素を遮断して、記録層の劣化を防ぐことにあるので、保護膜の構成材料としては水や酸素に対するバリア性に優れた誘電体、例えばマグネシウム、アルミニウム、ケイ素、チタン、亜鉛、ゲルマニウム、ジルコニウム、タンタル、希土類元素などの酸化物、窒化物、フッ化物、硫化物、あるいはこれらの複合物がよく用いられる。

しかしながら、これらの保護膜材料は、いずれも脆いセラミックスであるため、高温、高湿の環境下ではクラックを生じたり、基板からの剥離を起し、光ディスクの再生特性を劣化させるという欠点を有している。

その対策としてこれまで、異なった特徴をもつ2種以上の保護膜材料を積層したり、複合させる方法が試みられ、本発明者らも、先に酸化ケイ素膜と酸化ケイ素膜を積層して2層膜を形成させ

スパッタ粒子の基板上への堆積が回転により平均化されるので、膜厚が均一になるという長所を有しているが、逆に薄膜の物理的、化学的性質に対して膜厚方向の勾配を設けたい場合には、スパッタ条件を時間とともに変化させるなど複雑な制御が必要になる。

これに対し、通過式は基板をターゲットに対向させて、これと平行に通過させることにより薄膜を形成させる方式であって、特定の条件さえ満たせば、前記回転式より均質な薄膜を形成するという長所を有しているが、この方式においても、薄膜の物理的、化学的性質に対して膜厚方向の勾配を設けるには、複数のターゲットを用意しなければならないなど、操作が煩雑になるのを免れなかった。

発明が解決しようとする課題

本発明は、従来の光ディスク、特に保護膜の形成に伴う欠点を克服し、耐環境性に優れ、高温、高湿の過酷な環境下でも剥離やクラックなどの発生のない、信頼性の高い光ディスクを簡単に

する方法(特願昭63-166046号)、及び所定の膜構造を有する酸化ケイ素複合物から成る保護膜を形成させる方法(特願平1-145493号)などを提案している。しかしながら、前者の2層膜を形成させる方法においては、比較的広い組成範囲の材料を使用するという長所があるものの、2層を別々に形成する必要があるため、製造装置が複雑になるのを免れないし、また、酸化ケイ素複合物から成る保護膜を形成させる方法は、酸化ケイ素と窒化ケイ素の両方の長所を併わせもつ保護膜単層で所望の性能を得ることが可能であるが、そのためには酸化ケイ素の組成を厳密に制御する必要があるため、品質管理がむずかしいという欠点を有している。

ところで、保護膜を形成させる方法としては、スパッタ法が生産性に優れていることから、最もよく用いられている。このスパッタ法に使用される装置は、大別して回転式と通過式の2種類があり、前者の回転式は基板を自転、公転あるいは自公転させながら、薄膜形成を行う方式であって、

提供するための保護膜を生産性よく、容易に形成させるための方法、及びそれにより形成された光ディスク保護膜を提供することを目的としてなされたものである。

課題を解決するための手段

本発明者らは、複合物から成る光ディスク保護膜を効率よく形成させる方法について鋭意研究を重ねた結果、該光ディスク保護膜を形成させるに際し、基板通過型スパッタ装置を用いる反応性スパッタ法を採用し、反応ガスを特定の方法で導入することにより、所望の光ディスク保護膜を生産性よく、容易に形成しうることを見出した。

また、ケイ素の窒化物薄膜は機械的強度に優れ、高温高湿の過酷な環境下でもクラックを発生しにくいという長所を有しているが、プラスチック基板との密着性が悪く、剥離を起しやすいという欠点があり、これに対し、ケイ素の酸化物薄膜はプラスチック基板との密着性に優れ、剥離が生じにくいものの、機械的強度の点では窒化物より劣り、クラックが発生しやすいという欠点を有している。

本発明者らは、この点に着目し、プラスチック基板と記録層との間に設ける保護膜として、酸化ケイ素複合物を採用し、この保護膜を形成するに際し、基板通過型スパッタ装置を使用する反応性スパッタ法を用い、酸素ガスと窒素ガスを特定の方法で導入して、保護膜のプラスチック基板側を酸素が多い組成、記録層側を窒素が多い組成とすることにより、単層で、しかも広い組成にわたって剥離やクラックを発生しにくい保護膜が得られることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいてなされたものである。

すなわち、本発明は、光ディスク基板を、反応帯域を通過させながら、2種類の反応ガスの存在下でのスパッタリングを行い、その上に保護膜を形成させる方法において、該基板をターゲット面と平行に移動させるとともに、一方の反応ガスを該基板の進入方向より、また他方の反応ガスを該基板の搬出方向より導入することを特徴とする光ディスク保護膜の形成方法及びこの方法により形成された、酸化ケイ素から成る保護膜をプラス

チック基板の進入方向及び搬出方向より導入される反応ガスとして、それぞれ酸素及び窒素を用いる。

第1図は、保護膜として、前記の酸化ケイ素から成るものを形成させる場合の本発明の保護膜形成方法の説明図であって、ケイ素から成るターゲット1に対向して、基板ホルダー2に固定された光ディスク3がターゲット1の面に平行して矢印の方向に移動するとともに、進入方向に対し酸素導入口4から酸素ガスが、搬出方向に対し窒素導入口5から窒素ガスがそれぞれ系内に導入される。この際、光ディスク基板の進入側では、実効的な酸素分圧が窒素分圧より高くなるため、ここで形成される酸化ケイ素薄膜の組成は酸素が多くなる。すなわち、保護膜の基板との界面付近の酸化ケイ素は酸素リッチとなる。一方、光ディスク基板の搬出側では、前記進入側とは逆になり、形成される酸化ケイ素薄膜の組成は窒素が多くなる。したがって、保護膜の基板と反対側の界面付近の酸化ケイ素は窒素リッチとなる。また、両者の中間領域では酸素と窒素の比が連続的に変

化して、プラスチック基板と記録層の間に有する光ディスクを提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の光ディスク保護膜の形成方法に従えば、基板通過型スパッタ装置を使用し、2種類の反応ガスを用いる反応性スパッタ法により、複合物から成る保護膜を形成させる方法であって、光ディスク基板の所要面をターゲットに対向させて、これと平行に移動させるとともに、該基板の進入方向及び搬出方向から、2種の反応ガスをそれぞれ別々に導入させることにより、所望の組成勾配をもつ複合物から成る保護膜を、生産性及び再現性よく、しかも簡単な操作で形成させることができる。

このようにして形成される光ディスク保護膜としては、酸化ケイ素と窒素の両方の長所を併せもつことから特に酸化ケイ素から成るものが好ましい。このような酸化ケイ素保護膜を本発明方法により形成させる場合、前記ターゲットとしてケイ素から成るものを用い、かつ光ディス

ク化する。

前記酸素導入口4と窒素導入口5の位置関係については、前者が後者より基板の進入側にあればよく、特に制限はないが、各導入口とターゲットとの距離が、スパッタガス圧における気体の平均自由工程よりあまり長くなると、気体分子同士の衝突により、反応ガスが混合してしまい、所望の効果が得られないことがある。スパッタガス圧P (mTorr)と平均自由工程d(mm)とは、式

$$d = 50 / P \quad \dots (1)$$

の関係をほぼ満たすことが知られているので、ガス導入口とターゲットとの距離は、前記式(1)におけるd以内とすることが望ましい。また、前記の配置において、各ガス導入口が、1つの反応ガスについて1か所のみであると、ターゲットの長手方向で実効的な反応ガス分圧にムラができるおそれがあるので、各ガス導入口は複数に分岐させ、2以上に分散しながら導入するのが有利である。この分岐口の間隔は前記式(1)の平均自由工程と同程度が望ましい。

さらに、スパッタガスとしてアルゴンなどの不活性ガスを導入する場合は、反応ガスのいずれか一方、若しくはその両方との混合ガスの形で導入してもよいし、これらとは別に導入口を設けてもよい。後者の方法の場合、ターゲット長手方向のムラさえ生じなければいかなる方法で導入してもよいが、ターゲットと導入口との距離をスパッタガス圧における気体の平均自由行程より大きくしておけば、簡便にムラなくガス導入が可能である。

本発明においての形成方法によると、プラスチック基板と記録層との間に酸化ケイ素から成る保護膜を有する光ディスクを提供することができる。

この保護膜の酸化ケイ素の組成は、もちろん原子比で表わすこともできるが、赤外域の屈折率は組成と単調な関係にあるので、屈折率で組成を表わすのが光学的な特性を把握する上においても、測定を簡便に行う上においても有利である。酸化ケイ素の屈折率を一定にした場合、これから酸素を除いたときの屈折率を n_0 とすると、 n_0 が小さいほど酸素の比率が大きく、 n_0 が大きいほど酸

素の比率が大きいことになる。

前記保護膜の組成は、平均屈折率が赤外波長域で1.8~2.0の場合、基板との界面付近で n_0 が2.8~3.8の範囲に、記録層との界面付近で n_0 が1.9~2.5の範囲にあるように選ぶのが望ましい。組成勾配は、必ずしも基板との界面側から記録層との界面側に直線的に変化していく必要はないが、この組成勾配の効果を十分に発揮させるには、基板との界面側から8nm以内は n_0 が2.6より大きいことが好ましい。

この保護膜の膜厚は、通常10~200nmの範囲で選ばれる。また、スパッタガス圧は、保護膜の製造に大きな影響を与え、これが高すぎると保護膜の密度が低下して保護性能がそこなわれるおそれがあるし、低すぎると残留応力が高くなって、剥離の原因となる。したがって、スパッタガス圧は3.0~5.0mTorrの範囲で選ぶのが望ましい。

本発明を適用して得られる光ディスクにおいては、所望に応じ、記録層の酸化や腐食を防止するために、該記録層の上に保護膜を設けてもよい。

この保護膜を構成する材料としては、例えば酸化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、硫化亜鉛、あるいはこれらの複合物などの誘電体が好ましく用いられる。また、光ディスクの反射率やコントラストを改善する目的で、干渉層や反射層を設けてもよい。

第2図は本発明の光ディスクの1例を示す断面図であって、プラスチック基板3の上に、本発明方法により形成された酸化ケイ素から成る保護膜6、記録層7、保護膜8及び反射層9が順次設けられた構造を有している。この記録層の種類については特に制限はなく、例えば追記型の場合は開孔方式や相変化方式のものであってもよいし、有機色素を用いたものであってもよく、また書き換え型の場合は光磁気方式のものであってもよいし、相変化方式のものであってもよい。また、プラスチック基板の材料としては、例えばアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂などを用いることができる。

本発明は、再生専用型、追記型、書き換え型光

ディスクのいずれにも適用することができるし、また、同様の構成をもつ光ディスク以外の光記録媒体、例えば光カードなどをスパッタ法で製造する場合にも適用することができる。

発明の効果

本発明によると、高温、高温環境下でも剥離やクラックなどの欠陥が生じにくく、かつ保護性能にも優れた光ディスク保護膜を形成することができ、これによって、耐環境性に優れた信頼性の高い光ディスクを提供することができる。

実施例

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

第1図の説明図に示す光ディスク保護膜の形成方法により得られた酸化ケイ素薄膜の膜厚方向の組成勾配を実測するため、以下の実験を行った。

基板ホルダー2上に、顕微鏡用スライドガラスを取り付け、ターゲット1の直上に対向する位置

でこれを静止させ、スパッタガス圧4.0mTorr、パワー3.0kWで反応性スパッタにより薄膜を形成した。次に、このときの基板ホルダー各位置での薄膜の屈折率を波長830nmで測定した。この結果を第3図にグラフで示す。図中実線は酸化ケイ素薄膜の屈折率、破線はこれと同一条件で、酸素の導入のみを遮断した状態で形成した薄膜、すなわち組成分布をもった窒化ケイ素薄膜の屈折率である。

第3図から分かるように、酸化ケイ素薄膜の屈折率はどの位置でもほとんど変わらず、約1.9である。したがって、この条件で通過式スパッタ法により酸化ケイ素薄膜を形成すれば、その屈折率は膜厚方向でほぼ一定になる。次に酸素を遮断した場合、基板の搬出方向ではその影響はほとんどなく、屈折率は約2.0であるのに対し、基板の進入方向では反応ガスが欠乏するため、屈折率は約3.0まで上昇する。この結果より、通過式スパッタ法により形成した酸化ケイ素薄膜の屈折率は膜厚方向で一定であっても、その組成は基板との

形成した。保護膜6は実施例1のスパッタ条件で形成し、組成に勾配を設けた。

このようにして作成した光磁気ディスクを2枚ずつホットメルト系接着剤で貼り合わせ、80℃、90%RHの加速寿命試験環境下に放置し、各試験時間におけるディスク外周のビットエラーレート(BER)を求めた。

1000時間経過後のBERに増加はみられず、保護膜6の剥離やクラック、記録層7の腐食などの欠陥発生も認められなかった。第4図に試験時間とBERとの関係を実線グラフで示す。

比較例1

実施例2において、保護膜6として2つのガス導入口から共に窒素を導入して、屈折率1.9の窒化ケイ素から成るものを形成した以外は、実施例2と同様にして光磁気ディスクを作成してテストを行い、各試験時間におけるBERを求めた。約500時間経過した時点で、ディスク外周を中心に剥離が発生し、BERが大幅に増加した。第4図に、4.図面の簡単な説明
試験時間とBERとの関係を破線グラフで示す。

界面付近では極めて酸化ケイ素に近く、その反対側では窒化ケイ素に近いことが分かる。

実施例2

第1図の説明図に示す光ディスク保護膜の形成方法により得られた保護膜を、基板と記録層との間に有する第2図に示す構成の光磁気ディスク、すなわち、ポリカーボネート基板3の上に、厚さ110nmの酸化ケイ素から成る保護膜6、厚さ20nmの $Tb_{20}Fe_{70}Co_{10}$ から成る記録層7、厚さ35nmの窒化ケイ素から成る保護層8及び厚さ60nmのアルミニウムから成る反射層9を順次設けて成る光磁気ディスクを作成した。

記録層7は構成元素の合金ターゲットを用いたDCマグネトロンスパッタで、ガス圧3.0mTorr、パワー0.5kWで形成した。保護膜8は、ケイ素ターゲットにアルゴンと窒素の混合ガスを導入してRFマグネトロンスパッタにより形成し、窒素分圧は0.4mTorr、全圧は4.0mTorrとした。反射層9はアルミニウムターゲットによるDCマグネトロンスパッタによりガス圧1.5mTorr、パワー1kWで

比較例2

実施例2において、保護膜6として2つのガス導入口から共に酸素を導入して、屈折率1.9の酸化ケイ素から成るものを形成した以外は、実施例2と同様にして光磁気ディスクを作成してテストを行い、各試験時間におけるBERを求めた。約200時間経過した時点で、ディスク全周でクラックが発生し、BERが大幅に増加した。第4図に、試験時間とBERとの関係を1点鎖線グラフで示す。

以上の結果から、組成勾配を設けた酸化ケイ素保護膜は、窒化ケイ素単独あるいは酸化ケイ素単独保護膜では得られない安定性を有すること、及び本発明の保護膜形成方法によると、前記のような組成勾配をもった酸化ケイ素保護膜を、基板通過型スパッタ装置に簡便なガス導入口を設けるのみで、容易に形成しうることが明らかになった。

第1図は本発明の光ディスク保護膜形成方法の

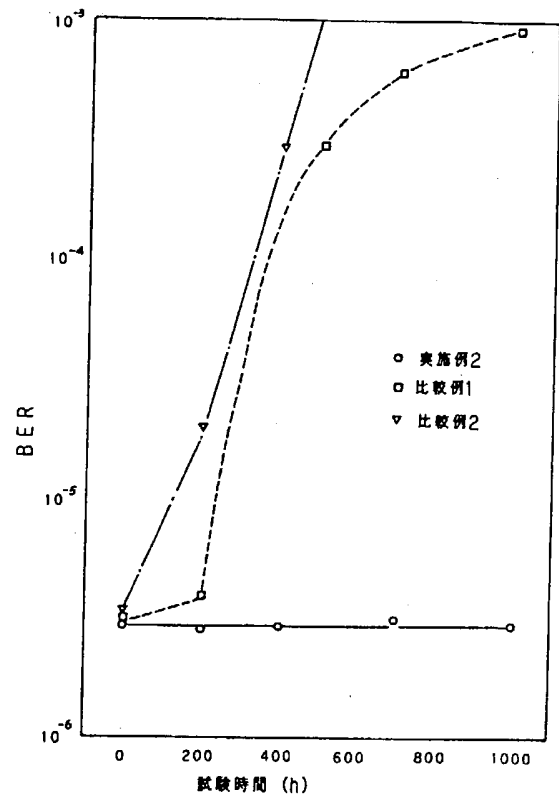
説明図、第2図は本発明を適用して作成される光ディスクの1例を示す断面図、第3図は本発明により形成した酸化ケイ素薄膜の組成勾配の1例を示すグラフ、第4図は実施例及び比較例で作成した光磁気ディスクの安定性を示すグラフである。

第1図及び第2図において、図中符号1はターゲット、2は基板ホルダー、3は基板、4及び5はガス導入口、6及び8は保護膜、7は記録層、9は反射層である。

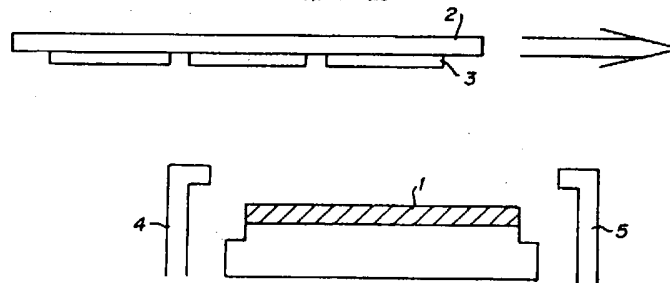
特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 阿 形 明
(ほか2名)

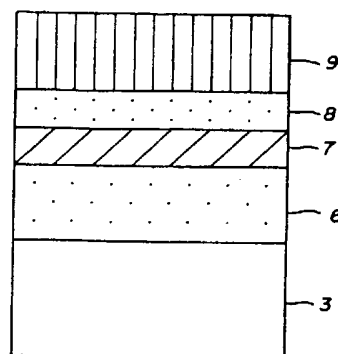
第4図



第1図



第2図



第 3 図

